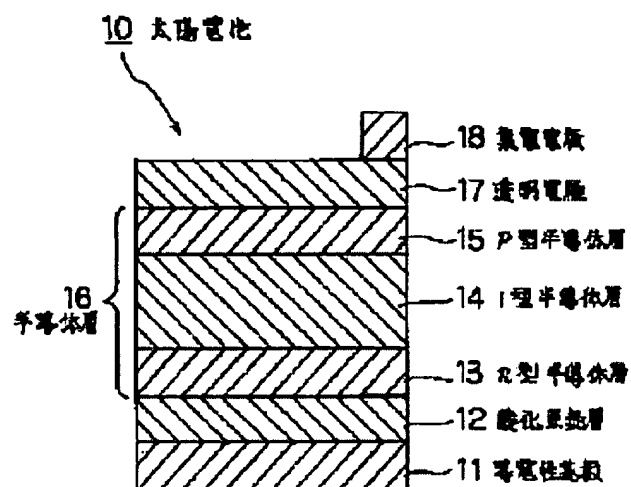


SOLAR CELL

Patent number: JP5013789
Publication date: 1993-01-22
Inventor: NIWA MITSUYUKI
Applicant: CANON KK
Classification:
- **International:** H01L31/04
- **European:**
Application number: JP19910158816 19910628
Priority number(s): JP19910158816 19910628

Abstract not available for JP5013789



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-13789

(43)公開日 平成5年(1993)1月22日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7376-4M

H 0 1 L 31/ 04

M

審査請求 未請求 請求項の数4(全 18 頁)

(21)出願番号 特願平3-158818

(22)出願日 平成3年(1991)6月28日

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 丹羽 光行

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ

ノン株式会社内

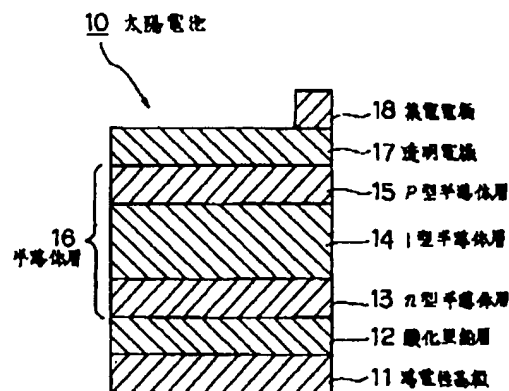
(74)代理人 弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 太陽電池

(57)【要約】

【目的】 太陽電池において、光電変換効率の向上と信頼性の向上とを図る。

【構成】 太陽電池10は、導電性基板11の上に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む酸化亜鉛層12と、pin接合からなる半導体層16と、透明電極17と、集電電極18とを順次積層した構造を有し、光が透明電極17を通して入射されるものである。すなわち、この太陽電池10は、導電性基板11と半導体層16との間に介在された酸化亜鉛層12が、1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で遷移金属を含む点が、従来の太陽電池と大きく違う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 p n接合またはp i n接合からなる半導体層と電極とを導電性基板1に順次積層した構造を有する太陽電池において、

前記導電性基板と前記半導体層との間に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む酸化亜鉛層を有することを特徴とする太陽電池。

【請求項2】 前記半導体層と前記電極との間にも、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む第2の酸化亜鉛層を有する請求項1記載の太陽電池。

【請求項3】 第1の電極とp n接合またはp i n接合からなる半導体層と第2の電極とを基板上に順次積層した構造を有する太陽電池において、

前記第1の電極と前記半導体層との間に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む酸化亜鉛層を有することを特徴とする太陽電池。

【請求項4】 前記半導体層と前記第2の電極との間にも、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む第2の酸化亜鉛層を有する請求項3記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は太陽電池に関する。

【0002】

【背景技術】近年、全世界的に電力需要が急激に増大し、そうした需要を賄うべく電力生産が活発化するに及んで、環境汚染の問題が深刻化してきている。このような状況下で、太陽光を利用する太陽電池による発電方式は、放射汚染や、温室効果ガスの放出による地球温暖化などの問題を惹起することがなく、また、太陽光は地球上至るところに降り注いでいるためエネルギー源の偏在が少なく、さらには、複雑な大型の設備を必要とせず比較的高い発電効率が得られるなど、今後の電力需要の増大に対しても、環境破壊を引き起こすことなく対応できるクリーンな発電方式として注目を集め、実用化に向けて様々な研究開発がなされている。

【0003】太陽電池を用いる発電方式については、それを電力需要を賄うものとして確立させるためには、使用する太陽電池が、光電変換効率が充分高く、特性安定性においても優れたものであり、かつ、大量生産し得るものであることが基本的に要求される。こうしたことから、容易に入手できるシリコンなどの気体状の原料ガスを使用し、これをグロー放電分解して、ガラスや金属シートなどの比較的安価な基板上に非単結晶質シリコンなどの半導体層を堆積させることにより作製できる太陽電池が、電産性に富み、また、単結晶シリコンなどを用いて作製される太陽電池に比較して低コストであり、さらに、少ないエネルギー消費で生産できる可能性があるとして注目されている。

【0004】この非単結晶質シリコンを太陽電池などの光起電力素子に応用する研究は、W.E.Spear とP.G. LeComber によるドーピングの成功(Solid State Communication, Vol. 17, pp1193-1196, 1975)を基礎にして、D. E. Carlsonによる太陽電池の発明(米国特許第4, 064, 521号明細書)により始まり、歴史が浅いながらも数多くの実り多い研究がなされている。

【0005】太陽電池の重要な構成要素たる半導体層は、いわゆるp n接合、p i n接合などの半導体接合がなされている。それらの半導体接合は、導電型の異なる半導体層を順次積層したり、一導電型の半導体層中に異なる導電型のドーパントをイオン打込み法などによって打込んだり、熱拡散によって拡散させたりすることにより達成される。この点を、前述した注目されているアモルファスシリコンなどの薄膜半導体を用いた太陽電池についてみると、その作製においては、ホスフィン(PH₃、n型半導体)、ジボラン(B₂H₆、p型半導体)などのドーパントとなる元素を含む原料ガスを、主原料ガスであるシリコンなどに混合してグロー放電などを用いて分解することにより所望の導電型を有する半導体膜が得られ、所望の基板上にこれらの半導体膜をp i nもしくはn i pの順で積層形成することによって容易に半導体接合が達成できることが知られている。

【0006】このような研究の成果として、非単結晶シリコンを用いた太陽電池は既に、時計、小型計算機、街灯などの小規模な発電用途において使用され始めているが、大きな規模で発電を行う場合(たとえば、電力用に用いる場合には、単結晶系太陽電池や化合物太陽電池などに比べて低い変換効率や劣化の問題などの越えねばならない障壁が未だ残されており、非単結晶質シリコン太陽電池の不利な点として挙げられている。これを克服するために、以下に示すような数多くの試みが行われている。

【0007】(1) 光入射側の窓層として禁制帯幅の広いp型非単結晶質炭化シリコンを用いるもの(Y. Uchida, US-Japan Joint Seminar, Technological Applications of Tetrahedral Amorphous Solids, Palo Alto, California, 1982)、または、窓層にp型微結晶炭化シリコンを用いるもの(Y. Uchida et. al, Technical Digest of the International PVSEC-3, Tokyo, Japan 1987 A-11a-3)などがある。

【0008】(2) 窓層に禁制帯幅の広い非単結晶質炭化シリコンを用いる場合に、p i 界面で起きるエネルギーバンドの段差をなくし、キャリアの逆拡散、再結合による短波長域における光電変換効率の低下を防ぐことを目的として、該界面に禁制帯幅が連続的に変わるいわゆるグレーデッドバッファ層を設ける方法(R.K. Arya et. al, Technical Digest of the International PVSEC-3, Tokyo, Japan 1987A-IIIa-4)が試みられている。

【0009】(3) i層内でのキャリアの移動距離を増

加させるためにi層内にリン原子(P)やホウ素原子(B)を10ppm以下の微量添加すること(W. Kuwano et. al, The conference record of the nineteenth IEEE photovoltaic specialists conference-1987, p599; M. Kondo et. al, the conference record of the nineteenth IEEE photovoltaic specialists conference-1987, p604)も試みられている。

【0010】(4)他の導電型を有する半導体層中へのp型およびn型ドーパントの拡散によって、pn界面、pi界面およびni界面における半導体接合が弱くなり、その結果として光起電力素子の光電変換効率が低下することを防ぐ試みもなされている。この例として、特開昭55-125681号公報(出願人:三洋電機)には、ベルトコンベアに載せたガラス基板を通過させるブラズマ反応室の間に隔壁壁を設けた太陽電池を形成する方法が開示されている。また、米国特許4,226,897号明細書(出願人:ブラズマフィジクス社)には、帯状長尺の基板上に連続して太陽電池を形成する装置において、各半導体層を形成する空間をガスゲート(成膜には寄与しないガスを強く流すことにより、成膜ガスに対して実質的な隔壁の役割を果たす機構)を用いて分離し、他の成膜空間へのドーパントの混入を防ぐ方法が開示されている。

【0011】(5)特開昭56-69875号公報(出願人:富士電機)には、導電性基板の上に半導体層を形成してなる太陽電池において、導電性基板と半導体層の間に透明導電層を介在させることにより、導電性基板と半導体層との間の密着性を向上させたり、導電性基板の表面の凹凸を緩和させることにより太陽電池の特性を向上させるという方法が開示されている。また、半導体層の反受光面側に位置する背面電極を構成する金属元素が半導体層中に拡散して半導体原子と合金を形成することによって起因する、背面電極と半導体層との界面での光反射率の低下を、背面電極と半導体層との間に酸化亜鉛などの透明導電層を介在させることにより防ぐ方法が特開昭55-108780号公報(出願人:シャープ)に開示されている。

【0012】(6)酸化亜鉛中に銅やインジウムをドーピングすることによって酸化亜鉛層の電気抵抗率を下げる試み(C.X. Qiu, T. Shin, Solar Energy Materials, Vol. 13, No. 2, 1986)がなされている。他にも、酸化亜鉛層中にアルミニウムをドーピングした例(伊ヶ崎、島岡、静岡大学電子工学研究所研究報告, Vol. 21, No. 1, 1986)や、弗素をドーピングした例(鯉沼ら、日本セラミックス協会学術論文誌, Vol. 97, No. 10, 1989)が報告されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した種々の試みをはじめとして数多くの研究者による努力の結果、光電変換効率および劣化などの非単結晶質シリ

コン太陽電池の不利な点は次第に改善されつつあるが、依然として以下のような問題が残されている。すなわち、導電性基板の上に酸化亜鉛層を介して半導体層を設けて太陽電池を構成する場合、導電性基板と酸化亜鉛層との密着性および酸化亜鉛層と半導体層との間の密着性が十分であるとは言えず、半導体層の形成およびその後の工程において与えられる温度ショックや振動などに起因する微小な割れが生じることがあり、このことが太陽電池の光電変換効率を低下せしめてしまうという初期特性上の問題点が残されている。

【0014】また、酸化亜鉛層がもつ電気抵抗率を全く無視し得るほどには小さくできないために、太陽電池の直列抵抗を増加させてしまい、その結果として太陽電池の光電変換効率を低下させてしまうという初期特性上の問題点が残されている。さらに、このことは導電性基板の上に半導体層を設ける場合に限らず、透光性絶縁基板上に透明電極を介して半導体層を設けてなる太陽電池においても同様である。すなわち、透明電極と半導体層との間の密着性が不十分であるために、製造工程の途中において透明電極と半導体層との間に微小な割れが生じることにより、太陽電池の光電変換効率が低いものになってしまうという初期特性上の問題点が残されている。

【0015】また、太陽電池製造工程中において先に述べたような微小な割れが生じず製造初期の光電変換効率がある程度高いものであったとしても、様々な天候や設置条件の下での実使用状態において、導電性基板と半導体層との間および透明電極と半導体層との間に、微小な割れが生じることによって、太陽電池の光電変換効率が次第に低下してしまうという信頼性問題が残されている。

【0016】本発明は以上の点に鑑みてなされたものであって、本発明の目的は、光電変換効率の向上および信頼性の向上が図れる太陽電池を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の太陽電池は、pn接合またはpin接合からなる半導体層と電極とを導電性基板上に順次積層した構造を有する太陽電池において、前記導電性基板と前記半導体層との間に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む酸化亜鉛層を有する。

【0018】ここで、前記半導体層と前記電極との間にも、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む第2の酸化亜鉛層を有してもよい。または、第1の電極とpn接合またはpin接合からなる半導体層と第2の電極とを基板上に順次積層した構造を有する太陽電池において、前記第1の電極と前記半導体層との間に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む酸化亜鉛層を有する。

【0019】ここで、前記半導体層と前記第2の電極との間にも、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の

一定の濃度で含む第2の酸化亜鉛層を有してもよい。

【0020】

【作用】本発明の太陽電池は、導電性基板と半導体層との間に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む酸化亜鉛層を有することにより、導電性基板と酸化亜鉛層との間の密着性および酸化亜鉛層と半導体層との間の密着性を向上させることができる。ここで、半導体層と電極との間に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む第2の酸化亜鉛層を有することにより、半導体層と酸化亜鉛層との間の密着性および酸化亜鉛層と電極との間の密着性を向上させることができる。

【0021】また、第1の電極と半導体層との間に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む酸化亜鉛層を有することにより、第1の電極と酸化亜鉛層との間の密着性および酸化亜鉛層と、半導体層との間の密着性を向上させることができる。ここで、半導体層と前記第2の電極との間に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む第2の酸化亜鉛層を有することにより、半導体層と酸化亜鉛層との間の密着性および酸化亜鉛層と第2の電極との間の密着性を向上させることができる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。図1は、本発明の太陽電池の第1の実施例を示す概念的モード図である。本実施例の太陽電池10は、導電性基板11の上に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む酸化亜鉛層12と、pin接合からなる半導体層16と、透明電極17と、集電電極18とを順次積層した構造を有し、光が透明電極17を通して入射されるものである。ここで、半導体層16は、n型半導体層13とi型半導体層14とp型半導体層15とが酸化亜鉛層12側から順次積層されたものである。

【0023】すなわち、本実施例の太陽電池10は、導電性基板11と半導体層16との間に介在された酸化亜鉛層12が、1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で遷移金属を含む点が、従来の太陽電池と大きく違う。図2は、本発明の太陽電池の第2の実施例を示す概念的モード図である。本実施例の太陽電池20は、導電性基板21の上に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む第1の酸化亜鉛層22と、pin接合からなる半導体層26と、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む第2の酸化亜鉛層27と、透明電極28と、集電電極29とを順次積層した構造を有し、光が透明電極28を通して入射されるものである。ここで、半導体層26は、n型半導体層23とi型半導体層24とp型半導体層25とが第1の酸化亜鉛層22側から順次積層されたものである。

【0024】すなわち、本実施例の太陽電池20は、導

電性基板21と半導体層26との間に介在された第1の酸化亜鉛層22が、1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で遷移金属を含み、また、半導体層26と透明電極28との間に介在された第2の酸化亜鉛層27が、1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で遷移金属を含む点が、従来の太陽電池と大きく違う。

【0025】図3は、本発明の太陽電池の第3の実施例を示す概念的モード図である。本実施例の太陽電池30は、透明基板31上に、透明電極32と、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む第1の酸化亜鉛層33と、pin接合からなる半導体層37と、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む第2の酸化亜鉛層38と、背面電極39とを順次積層した構造を有し、光が透明基板31を通して入射されるものである。ここで、半導体層37は、p型半導体層34とi型半導体層35とn型半導体層36とが第1の酸化亜鉛層33側から順次積層されたものである。

【0026】すなわち、本実施例の太陽電池30は、透明基板31とpin型太陽電池素子37との間に介在された第1の酸化亜鉛層33が、1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で遷移金属を含み、また、pin型太陽電池素子37と背面電極39との間に介在された第2の酸化亜鉛層38が、1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で遷移金属を含む点が、従来の太陽電池と大きく違う。

【0027】図4は、本発明の太陽電池の第4の実施例を示す概念的モード図である。本実施例の太陽電池40は、バンドギャップあるいは層厚の異なる2種の半導体層をi層として用いた、pin接合からなる半導体層を2つ積層して構成されたタンデム型と呼ばれる太陽電池である。この太陽電池40は、導電性基板41上に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む第1の酸化亜鉛層42と、pin接合からなる第1の半導体層46と、pin接合からなる第2の半導体層47と、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む第2の酸化亜鉛層51と、透明電極52と、集電電極53とを順次積層した構造を有し、光が透明電極52を通して入射されるものである。ここで、第1の半導体層46は、第1のn型半導体層43と第1のi型半導体層44と第1のp型半導体層45とが第1の酸化亜鉛層42側から順次積層されたものであり、また、第2の半導体層47は、第2のn型半導体層47と第2のi型半導体層48と第2のp型半導体層49とが第1の半導体層46側から順次積層されたものである。

【0028】すなわち、本実施例の太陽電池40は、導電性基板41と第1のpin型太陽電池素子46との間に介在された第1の酸化亜鉛層42が、1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で遷移金属を含むを有し、また、第2のpin型太陽電池素子50と透明電極52

との間に介在された第2の酸化亜鉛層51が、1原子p p m以上5原子%以下の一定の濃度で遷移金属を含む点が、従来の太陽電池と大きく違う。

【0029】なお、図1に示した太陽電池10において、n型半導体層13とp型半導体層15との積層順を入れ換えて半導体層16を構成することもできるが、光入射面に近い方にp型半導体層15を設けた方が、発生したキャリアをより有効に利用する点で望ましい。また、半導体層16はpn接合からなるものであってもよい。図2乃至図4にそれぞれ示した各太陽電池20、30、40においても同様である。

【0030】次に、図1乃至図4にそれぞれ示した各太陽電池10、20、30、40の各構成要素について説明する。

(1) 基板

各導電性基板11、21、41の材料としては、モリブデン、タングステン、チタン、コバルト、クロム、鉄、銅、 tantalum、ニオブ、ジルコニウム、アルミニウム金属またはそれらの合金での板状体およびフィルム体が挙げられる。なかでもステンレス鋼、ニッケルクロム合金およびニッケル、タンタル、ニオブ、ジルコニウム、チタン金属およびまたは合金は、耐酸性の点から特に好ましい。また、ポリカーボネート、セルローズアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミドなどの合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミックなどの上に形成したものも使用可能である。

【0031】各導電性基板11、21、41は単独でも用いられ得るが、各導電性基板11、21、41上に実質的に可視光に対する反射性および導電性を有する層（以下、「反射性導電層」と呼ぶ。）を設けることが、各半導体層18、28、48、50で吸収されずに透過した光をさらに利用する上で、あるいは太陽電池の直列抵抗を低減する上で望ましい。本発明に適用可能な前記反射性導電層の材料としては、銀、シリコン、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、クロム、モリブデンまたはそれらの合金が挙げられる。なかでも銀、銅、アルミニウム、アルミシリコン合金が好適である。また、前記反射性導電層の厚みを十分に大きくとることによって、そのものを導電性基板とすることも可能である。各導電性基板11、21、41の表面に前記反射性導電層を形成する場合に好適に用いられる方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法などが挙げられる。

【0032】図3に示した透明基板31の材料としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローズアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミドなど成樹脂のフィルムまたはシートおよびガラスなどが挙げられる。

(2) 電極

本発明の太陽電池においては、構成形態により適宜の電極が選択使用される。それらの電極としては、下部電極、上部電極（透明電極）および集電電極を挙げることができる。ただし、ここでいう上部電極とは光の入射側に設けられたものを指し、下部電極とは半導体層を挟んで上部電極に対向して設けられたものを指すものとする。

【0033】本発明の太陽電池において用いられる下部電極としては、上述した基板の材料が透光性であるか否かによって、光が入射する面が異なるため、その設置される場所が異なる。具体的には、図1、図2および図4に示したような層構成の場合には、各導電性基板11、21、41が下部電極を兼ねることができる。一方、図3に示したように、透光性を有する透明基板31が用いられる場合には、透明基板31の側から光が入射されるので、電流を取り出すため、および半導体層37で吸収されきれずに該電極に達した光を有効に反射させるために、下部電極としては、背面電極39か透明基板31と対向して第2の酸化亜鉛層38上に積層される。

【0034】本発明の太陽電池に好適に用いられる下部電極の材料としては、銀、金、白金、ニッケル、クロム、銅、アルミニウム、チタン、亜鉛、モリブデン、タングステンなどの金属またはこれらの合金が挙げられ、これらの金属または合金からなる層を真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリングなどの方法を用いて形成する。また、形成された金属薄膜は、太陽電池の出力に対して抵抗成分とならぬように配慮されねばならず、シート抵抗値として好ましくは50Ω以下、より好ましくは10Ω以下であることが望ましい。

【0035】図1乃至図4にそれぞれ示した各透明電極17、28、32、52としては、太陽や白色蛍光灯などからの光を各半導体層内18、28、37、48、50に効率よく吸収させるために、光の透過率が70%以上であることが望ましく、80%以上であることがさらに望ましい。さらに、電気的には太陽電池の出力に対して抵抗成分とならぬようにシート抵抗値は300Ω以下であることが望ましい。このような特性を備えた材料としてSnO₂、In₂O₃、ZnO、CdO、Cd₂SnO₄、ITO(In₂O₃+SnO₂)などの金属酸化物や、Au、Al、Cuなどの金属を極めて薄く半透明状に成膜した金属薄膜などが挙げられる。各透明電極17、28、32、52の作製方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム加熱蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、スプレー法などを用いることができ、所望の太陽電池の特性に応じて適宜選択される。

【0036】図1、図2および図4にそれぞれ示した各集電電極18、29、53は、各透明電極17、28、52のシート抵抗値を低減させる目的で、各透明電極17、28、52上に設けられる。ここで、図1、図2お

よび図4に示したような構成の太陽電池においては、各透明電極17、28、52の形成は各半導体層16、26、46、50形成後に行われるため、各透明電極17、28、52形成時の基板温度をあまり高くすることができない。そのため、各透明電極17、28、52のシート抵抗値が比較的高いものにならざるを得ないので、各集電電極18、29、53を形成することが特に好ましい。一方、図3に示したような構成の太陽電池においては、透明電極32は透明基板31上に直接形成するので、形成時の基板温度を高くすることができ、透明電極32のシート抵抗値を比較的低くすることができるので、集電電極が不要あるいは少なくて済む。

【0037】各集電電極18、29、53の材料としては、銀、金、白金、ニッケル、クロム、銅、アルミニウム、チタン、亜鉛、モリブデン、タングステンなどの金属あるいはこれらの合金、またはカーボンが挙げられ、これらの金属あるいは合金またはカーボンからなる層を真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、印刷などの方法を用いて形成する。これらの金属あるいは合金またはカーボンを覆膜させて用いることによって、各々の金属あるいは合金またはカーボンの長所（低抵抗である、半導体層への拡散が少ない、堅牢である、印刷などにより電極形成が容易であるなど）を組み合わせて用いることができる。

【0038】また、各集電電極18、29、53の形状および面積は、各半導体層16、26、46、50への光入射光量が充分に確保されるように適宜設計されるが、その形状が太陽電池の受光面に対して一様に広がり、かつ受光面積に対する面積が好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下であることが望ましい。さらに、シート抵抗値としては、好ましくは50Ω以下、より好ましくは10Ω以下であることが望ましい。

【0039】(3) 酸化亜鉛層

本発明の太陽電池に好適に用いられる酸化亜鉛層（各酸化亜鉛層12、22、27、33、38、42、51）中に含まれる遷移金属としては、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、チタン、バナジウム、モリブデン、タングステン、イリジウムなどが挙げられる。本発明の骨子たる酸化亜鉛層は、ここに挙げた元素を代表とする遷移金属のうち少なくとも1種類以上の元素を1原子ppm以上5原子%以上の一定の濃度で含んでいることを特徴としている。

【0040】本発明の太陽電池に好適に用いられる酸化亜鉛層の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンクラスタービーム法、化学蒸着法、金属溶液のスプレー後の加熱などの方法が挙げられる。酸化亜鉛層中に所望の遷移金属を含ませる方法としては、たとえば、酸素雰囲気中で亜鉛原料を加熱蒸着する場合に、亜鉛原料中に予め前記遷移金属を所定の比率で混合しておく方法が挙げられる。また、酸化亜鉛層の形成をスパッ

タ法により行う場合には、スパッタ用のターゲットとして所望の遷移元素を含んだ酸化亜鉛のパウダーを焼結したものをを用いてスパッタを行ってもよいし、所望の遷移金属元素を添加して金属亜鉛をターゲットとしてスパッタガスの酸素と反応させながら酸化亜鉛層を形成してもよい。本発明の太陽電池に好適に用いられる遷移金属を含む酸化亜鉛層を形成する方法は、これら以外の方法であってもよく、本発明はこれらの方法によって何ら限定されるものではない。

【0041】前記遷移金属を含む酸化亜鉛層を形成する方法の一例として、プレーナ型DCマグネトロンスパッタ法について以下に詳細に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。図5は、プレーナ型DCマグネトロンスパッタ装置の構成を表わす概念的模式図である。

【0042】プレーナ型DCマグネトロンスパッタ法を用いることの利点は、高速スパッタが小型の装置で実現できるという点にあり、RF型およびRFマグネトロノ型でも実現可能である。図5に示したプレーナ型DCマグネトロンスパッタ装置において、真空容器501内の図示上方に設けられた加熱板503は、絶縁性を有する支持部502によって支持されている。加熱板503には、ヒータ508と熱電対504とが埋設されており、加熱板503は温度コントローラ505によって所定の温度に制御されている。

【0043】基板押え509によって支持された基板508のスパッタ中の温度は、所望の酸化亜鉛層の特性によって決定されるものであるが、その時点で基板508上に半導体層が既に形成されているか、半導体層が既に形成されているならば半導体層の形成温度などの条件によっても設定が変えられる。一般に、半導体層が既に形成されている基板508を半導体層の形成時の基板温度に熱すると、半導体層を構成する半導体材料中から水素の離脱が起きたり不純物原子が移動拡散することによって、半導体材料の特性や半導体接合の特性が悪化し易いことが知られている。また、基板508や前記反射性導電層を構成する金属の種類によっては加熱により結晶粒界が強調されることもあり、基板508の温度設定には注意が必要である。これらの条件を加味することを前提として、基板508の温度は室温乃至500℃に設定される。

【0044】基板508に対向してターゲット510が配されるが、ターゲット510はターゲット台512に設置されるとともに、裏面にマグネット513を持ち、ブラズマ空間525に磁場を形成できるようになっている。スパッタ中に加熱されるターゲット510を冷却するために、冷却水導入パイプ514よりの冷却水をターゲット510の裏面に導入する。導入された冷却水は、ターゲット510を冷却したのち、冷却水排出パイプ（不図示）より排出される。

11

【0045】ターゲット510は、前述したような所望の遷移元素を含んだ酸化亜鉛のパウダーを焼結したものであってもよいし、所望の遷移金属元素を添加した金属亜鉛からなっているもよい。ターゲット510には、ターゲット台512を介してスパッタ電源516によりDC電圧が印加される。スパッタ電源516から供給されるDC電圧は、スパッタ電流が好ましくは0.01A以上、さらに好ましくは0.1A以上になるよう設定される。本発明者の実験によれば、DC電圧は大きい方が、作製される酸化亜鉛層による光の吸収が少なく、太陽電池の光電変換効率、とりわけ発生電流が大きくなるようである。このことはRF型スパッタ法を用いて酸化亜鉛層の形成を行った場合でも同様であり、RF電力を大きくして作製した太陽電池は、RF電力がより小さい場合の太陽電池よりも発生電流の点で有利であった。

【0046】スパッタガスとしては、2つのマスフローコントローラー520、521を介してアルゴンガスおよび酸素ガスがそれぞれ供給される。もちろん、スパッタガス以外のガス、たとえばSiF₄、ガスなどを混合することによって、形成される酸化亜鉛層に弗素のドーピングを重ねて行うことも可能である。ここで、アルゴンガスの流量としては、1sccm乃至1slmが好ましく、また、酸素ガスの流量としては、0.1sccm乃至100sccmが好ましい。

【0047】真空容器501に取り付けられた真空計523により、真空容器501の内部圧力がモニターできる。真空容器501全体は、不図示の排気系へ接続されたメインバルブ524を介して真空状態とされる。スパッタを開始する前のバックグラウンドの内部圧力は、好ましくは10⁻⁴Torr以下、さらに好ましくは10⁻⁵Torrとされ、スパッタ中の内部圧力は、1mTorr以上1Torr以下とされる。

【0048】以上示した条件を保って酸化亜鉛層の形成を開始し、酸化亜鉛層の厚さが所望の値に達したのち、スパッタ電源516からのDC電圧の印加およびスパッタガスの供給を適宜停止し、基板508を適宜冷却したのち、真空容器501内を大気リークして酸化亜鉛層を形成した基板508を取り出す。もし可能であれば、酸化亜鉛層の形成終了後に真空中でアニーリングを行うことは、酸化亜鉛層の光透過性や導電率の向上が望めるので好ましい。

【0049】(4) 半導体層

本発明の太陽電池において好適に用いられるi型半導体層(各i型半導体層14、24、35、44、48)を構成する半導体材料としては、非単結晶質(以下、「a-」と略記する。)Si:H、a-Si:F、a-Si:Cl:F、a-Si:Cl:H、a-Si:Cl:F、a-Si:Cl:H:F、a-Si:Ge:H、a-Si:Ge:F、a-Si:Ge:H:F、多結晶質Si:H、多結晶質Si:F、多結晶質Si:Cl:FなどいわゆるIV族および

12

IV族合金系半導体材料が挙げられる。また、i型半導体層に含まれる水素原子の量は、好ましくは20原子%以下、より好ましくは10原子%以下である。

【0050】本発明の太陽電池において好適に用いられるp型半導体層(各p型半導体層15、25、34、45、49)あるいはn型半導体層(各n型半導体層13、23、38、43、47)を構成する半導体材料は、前述したi型半導体層を構成する半導体材料に価電子制御剤をドーピングすることによって得られるが、p型半導体層あるいはn型半導体層を構成する半導体材料中に結晶相を含んでいる方が、光の利用効率およびキャリア密度を高めることができるので好ましい。その場合の結晶粒径は30Å以上であることが好ましい。また、p型半導体層あるいはn型半導体層中に含まれる水素の濃度は5原子%以下であることが好ましく、1原子%以下であることがさらに好ましい。

【0051】これらの半導体層を形成する際に用いられる半導体層形成用原料ガスとしては、上述した各種半導体層の構成元素の単体、水素化合物、ハロゲン化合物、有機金属化合物などで、成膜空間に気体状態で導入できるものが好適に使用される。もちろん、これらの原料ガスは1種のみならず、2種以上混合して使用することもできる。また、これらの原料ガスは、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rnなどの貴族ガス、およびH₂、HF、HClなどの希釈ガスと混合されて導入されてもよい。

【0052】本発明の太陽電池に用いられる各半導体層を形成する手段としては、マイクロ波プラズマCVD法、RFプラズマCVD法、スパッタリング法および反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、光CVD法、熱CVD法、MOCVD法、MBE法そしてH₂R-CVD法など、いわゆる半導体堆積膜形成用に用いられる方法を実現するための手段を挙げることができ、所望の半導体層形成のため適宜手段を選択して用いる。

【0053】本発明の太陽電池に好適に用いられる各半導体層の形成方法の一例として、2.45GHzのマイクロ波(以下、「μW」と略記する。)プラズマCVD法およびRFプラズマCVD法について以下に説明を行うが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。図8は、μWプラズマCVD装置の構成を示す概念的な模式図である。

【0054】真空容器601内に納められた基板602は、基板ヒーター603に取り付けられており、半導体層の形成中には150℃以上、より好ましくは200℃以上に加熱、保持される。真空容器601には、コンダクタンスバルブ604を介して真空ポンプ(不図示)が連結されており、半導体層形成用の原料ガスが導入されている状態で真空計605を見ながらコンダクタンスバルブ604の開閉を調整することにより、真空容器601内の圧力を好ましくは50mTorr以下、より好ましくは20mTorr以下の所望の圧力となるように設

13

定することが可能である。また、真空容器601には、大気リーク用のリークバルブ606が設けられている。

【0055】半導体層形成用の原料ガスとして、SiH₄、ガスが好ましくは5 sccm乃至500 sccmの流量で、また、H₂、ガスが好ましくは0 sccm乃至1 sccmの流量で、ガス導入管607を介して不図示のガス供給装置から真空容器601内に導入される。また、p型半導体層およびn型半導体層形成時には、ドーピング用ガスとして、B₂H₆/H₂、ガス（水素で希釈したB₂H₆、ガス）およびPH₃/H₂、ガス（水素で希釈したPH₃、ガス）が、ガス導入管607を介して前記ガス供給装置から真空容器601内に適宜導入される。ここで、B₂H₆/H₂、ガスのSiH₄、ガスに対する流量比およびPH₃/H₂、ガスのSiH₄、ガスに対する流量比は、所望の太陽電池特性および半導体層形成のパラメータによって適宜決定されるが、好ましくは0.5%乃至50%に設定される。

【0056】不図示のμW電源から供給されるμW電力がμW導波部608および誘電体窓609を介して真空容器601内に導入されて、プラズマが発生されることによって、真空容器601内に導入された半導体層形成用の原料ガスが分解、励起されて、基板602の上に半導体層が形成される。ここで、μW電力は好ましくは100W以上、より好ましくは150W以上に設定可能である。

【0057】直流電源610による0V乃至120Vの直流バイアスならびに高周波電源611による0W乃至200Wの高周波電力（周波数13.56MHz）の和をバイアス印加電極612に印加することも可能である。また、基板602とバイアス印加電極612との間には、回転によって取りなすことが可能な導電性の金属からなるメッシュ613が設けられている。さらに、基板602の直前に、任意に移動可能なシャッター（不図示）を設けることによって半導体層の形成をコントロールすることも可能である。

【0058】図7は、RFプラズマCVD装置の構成を示す概念的モード図である。真空容器701内に納められた基板702は、基板ヒーター703に取り付けられており、半導体層の形成中には100℃以上、より好ましくは150℃以上に加熱、保持される。真空容器701には、コンダクタンスバルブ704を介して真空ポンプ（不図示）が連結されており、半導体層形成用の原料ガスが導入されている状態で真空計705を見ながらコンダクタンスバルブ704の開口を調整することにより、真空容器701内の圧力を好ましくは5 Torr以下、より好ましくは2 Torr以下の所望の圧力となるように設定することが可能である。また、真空容器701には、大気リーク用のリークバルブ706が設けられている。

【0059】半導体層形成用の原料ガスとして、SiH₄

14

、ガスが好ましくは0.5 sccm乃至100 sccmの流量で、H₂、ガスが好ましくは5 sccm乃至100 sccmの流量で、ガス導入管707を介して不図示のガス供給装置から真空容器701内に導入される。また、p型半導体層およびn型半導体層形成時には、ドーピング用のガスとして、B₂H₆/H₂、ガスおよびPH₃/H₂、ガスがガス導入管707を介して前記ガス供給装置から真空容器701内に適宜導入される。B₂H₆/H₂、ガスのSiH₄、ガスに対する流量比およびPH₃/H₂、ガスのSiH₄、ガスに対する流量比は、所望の太陽電池特性および半導体層形成のパラメータによって適宜決定されるが、好ましくは0.5%乃至50%に設定される。

【0060】RF電源708から供給されるRF電力は真空容器701内に導入されて、基板ヒーター703および基板702とそれらに対して平行に設置された平板電極709との間でRFプラズマが発生され、真空容器701内に導入された半導体層形成用の原料ガスが分解、励起されることによって、基板702の上に半導体層が形成される。ここで、RF電力は、好ましくは1 mW/cm²以上、より好ましくは3 mW/cm²以上に設定される。

【0061】以下、試作例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

〔試作例1〕図1に示した構成を有するa-Si:H太陽電池を次に説明するように作製した。

【0062】導電性基板11として、表面が鏡面研磨された10 cm角、厚さ0.1 mmのステンレス（SUS 304）板上に前記反射性導電層としての銀を真空蒸着法で0.3 μmの厚さに形成したものを用いた。図5に示したプレーナ型DCマグネトロンスパッタ装置を用いて、遷移金属を含む酸化亜鉛層12を導電性基板11上に以下のようにして形成した。

【0063】予め銀を蒸着した導電性基板11を加熱板503に取り付けたのち、真空容器501内を不図示の真空ポンプによって真空排気した。真空容器501内の真空度が10⁻⁴ Torr以下になったことを真空計523で確認したのち、ヒーター506に通電し、温度コントローラー505によって加熱板503を400℃に加熱、保持した。

【0064】ターゲット510としては、3原子%の鉄を含んだ酸化亜鉛のパウダーを焼結したものを用いた。スパッタガスとしては、アルゴンガスを24 sccmの流量となるように、また酸素ガスを1 sccmの流量となるように、各マスフローコントローラー520、521で調整しながら供給し、流量が安定したのち、ターゲット510にターゲット台512を介してスパッタ電源516よりDC電圧を、スパッタ電流が0.3 Aとなるように設定、印加した。スパッタ中の真空容器501の

50

内部圧力は7mTorrに保った。

【0065】以上のようにして酸化亜鉛層12の形成を開始し、酸化亜鉛層12の厚みが1.0 μ mに達したのち、スパッタ電源516からのDC電圧の印加、スパッタガスの供給およびヒーター506への通電を停止し、導電性基板11を冷却したのち、真空容器501内を大気リークして、酸化亜鉛層12を形成した導電性基板11を取り出した。

【0066】続いて、図6に示した μ WプラズマCVD装置を用いて、u-Si:Hからなるn型半導体層13、i型半導体層14およびp型半導体層15を以下に示すようにして酸化亜鉛層12上に順次積層した。遷移元素を含む酸化亜鉛層12を形成した導電性基板11を基板ヒーター603に取り付けたのち、前記真空ポンプにより真空容器601内を真空排気し、真空計605の読みが約 1×10^{-4} Torrになった時点で基板ヒーター603に通電して、基板ヒーター603を380℃に加熱、保持した。

【0067】次に、不図示の半導体層形成用原料ガス導入バルブを徐々に開いて、SiH₄ガス、H₂ガスおよびPH₃/H₂ガス（H₂ガスで10%に希釈されたPH₃ガス）をガス導入管607を通じて真空容器601内にそれぞれ流入させた。このとき、SiH₄ガスの流量が10sccm、H₂ガスの流量が100sccmおよびPH₃/H₂ガスの流量が1.0sccmとなるように、不図示の各マスフローコントローラーでそれぞれ調整した。

【0068】ガス流量が安定したところで、真空容器601内の圧力が5mTorrとなるように真空計605を見ながらコンダクタンスバルブ604の開口を調整した。次に、直流電源610による+100Vの直流バイアスをバイアス印加電極612に印加した。その後、前記 μ W電源の電力を400Wに設定し、不図示の導波管、導波部608および誘電体窓609を通じて真空容器601内に μ W電力を導入して、 μ Wグロー放電を生起させ、酸化亜鉛層12上へのn型半導体層13の形成を開始した。

【0069】n型半導体層13の厚みが約20nmとなったところで μ W電力の導入を止め、直流電源610の出力を切り、また、真空容器601内へのガス導入を止め、n型半導体層13の形成を終えた。次に、i型半導体層14の形成を以下のようにして行った。まず、導電性基板11を基板ヒーター603により250℃に加熱、保持し、SiH₄ガスを150sccmの流量でガス導入管607を通じて真空容器601内に導入した。真空容器601内の圧力が5mTorrとなるように真空計605を見ながらコンダクタンスバルブ604の開口を調整した。その際、回転可能なメッシュ613を回転させて、導電性基板11近傍から取り除いた。

【0070】その後、直流電源610による+60Vの

直流バイアスならびに高周波電源611による100Wの高周波電力（周波数13.56MHz）の和をバイアス印加電極612に印加した。前記 μ W電源の電力を300Wに設定し、前記導波管、導波部608および誘電体窓609を通じて真空容器601内に μ W電力を導入し、 μ Wグロー放電を生起させ、n型半導体層13上へのi型半導体層14の形成を開始した。

【0071】i型半導体層14の厚みが約400nmとなったところで、 μ W電力の導入を止め、直流電源610と高周波電源611の出力を切り、また、真空容器601内へのガス導入を止め、i型半導体層14の形成を終えた。次に、p型半導体層15の形成を以下のようにして行った。まず、導電性基板11を基板ヒーター603により200℃に加熱、保持し、SiH₄ガス、H₂ガスおよびBF₃/H₂ガス（H₂ガスで10%に希釈されたBF₃ガス）をガス導入管607を通じて真空容器601内にそれぞれ導入した。このとき、SiH₄ガスの流量が10sccm、H₂ガスの流量が100sccm、BF₃/H₂ガスの流量が1sccmとなるように各マスフローコントローラーでそれぞれ調整した。真空容器601内の圧力が5mTorrとなるように真空計605を見ながらコンダクタンスバルブ604の開口を調整した。

【0072】その後、直流電源610による+100Vの直流バイアスをバイアス印加電極612に印加したのち、前記 μ W電源の電力を400Wに設定し、前記導波管、導波部608および誘電体窓609を通じて真空容器601内に μ W電力を導入して、 μ Wグロー放電を生起させ、i型半導体層14上へのp型半導体層15の形成を開始した。

【0073】p型半導体層15の厚みが約10nmとなったところで、 μ W電力の導入を止め、直流電源610と高周波電源611の出力を切り、また、真空容器601内へのガス導入を止め、p型半導体層15の形成を終えた。次いで、真空容器601およびガス導入管607などの内部のアルゴンバーンを3回繰り返し行ってから前記ガス導入用バルブを閉じ、リークバルブ606を開けて真空容器601内を大気リークして、表面上に酸化亜鉛層12、n型半導体層13、i型半導体層14およびp型半導体層15が順次積層された導電性基板11を真空容器601内から取り出した。

【0074】次の工程として、上記のようにして形成したa-Si:H太陽電池のp型半導体層15上に、透明電極17として厚みが75nmのITO（In₂O₃+SnO₂）を公知の抵抗加熱真空蒸着法にて真空蒸着し、さらに集電電極18として厚みが2 μ mのAl（アルミニウム）を公知の抵抗加熱真空蒸着法にて蒸着し、a-Si:H太陽電池を作製した。

【0075】プレーナ型ICマグネトロンスパッタ法におけるターゲット510となる酸化亜鉛中の鉄原子の濃

10

20

30

40

50

度を様々に変化させて酸化亜鉛層12を形成した点を除いて、他の条件は全く変えずにa-Si:H太陽電池の作製を行うことによって、導電性基板11上に形成する酸化亜鉛層12中の鉄原子の濃度に対する太陽電池特性の依存性を以下のようにして調べた。

【0076】これらの太陽電池に対してソーラーシミュレーター（山下電装、YSS 150）を用いて、疑似太陽光（AM 1.5, 100mW/cm²）の下で電流-電圧特性を測定して光電変換効率を求めるとともに、各太陽電池の酸化亜鉛層12中の鉄原子濃度をSIMSで測定して、それらの関係を調べた。その結果を図8に示す。なお、各太陽電池において、酸化亜鉛層12中の鉄原子の濃度は一定であった。

【0077】図8に示した結果から、酸化亜鉛層12中に鉄原子を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む太陽電池では、光電変換効率が飛躍的に高められていることがわかった。また、光電変換効率が向上した太陽電池において、どの点が最も改善されているかを調べてみると、とりわけ太陽電池素子内の直列抵抗が大きく改善されており、その結果フィッファクター、ひいては光電変換効率が高められていることがわかった。これは、酸化亜鉛層12中に遷移金属原子をドーピングすることによって、酸化亜鉛層12の電気的効率が有効に下げられたためであると考えられる。

【0078】また、これらの太陽電池の実使用条件下での信頼性を調べるために、以下のような耐久試験を行った。試作例1で製作した各太陽電池をポリフッ化ビニリデン（VDF）からなる保護フィルムで真空封止し、実使用条件下（屋外に設置、両電極に50オームの固定抵抗を接続）に1年間置いたのち、再び光電変換効率の評価を行い、光照射、温度差、風雨などに起因する劣化率（劣化により損なわれた光電変換効率の値を初期の光電変換効率の値で割ったもの）を調べた。その結果を図9に示す。

【0079】この結果から、酸化亜鉛層12中に鉄原子を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む太陽電池では、信頼性が飛躍的に高められていることがわかった。

【試作例2】図2に示したように、遷移金属を含む第1および第2の酸化亜鉛層22、27を、導電性基板21とn型半導体層23との間およびp型半導体層25と透明電極28との間にそれぞれ形成してなる構成を有するa-Si:H太陽電池を、以下に説明するように作製した。

【0080】導電性基板21としては、表面が鏡面研磨された10cm角、厚さ1mmのアルミニウム板を用いた。導電性基板21上に、遷移金属を含む第1の酸化亜鉛層22を試作例1と同様にして形成した。その後、図7に示したRFプラズマCVD装置を用いて、n型半導体層23、i型半導体層24およびp型半導体層25を

第1の酸化亜鉛層22上に、以下に説明する方法で順次積層した。

【0081】遷移元素を含む第1の酸化亜鉛層22を形成した導電性基板21を基板ヒーター703に取り付けたのち、前記真空ポンプにより真空容器701内を真空排気し、真空計705の読みが約 1×10^{-4} Torrになった時点で、基板ヒーター703に通電して、基板ヒーター703を300℃に加熱、保持した。その後、不図示の半導体層形成用原料ガス導入バルブを徐々に開いて、SiH₄ガス、H₂ガスおよびPH₃/H₂ガスをガス導入管707を通じて真空容器701内にそれぞれ流入させた。このとき、SiH₄ガスの流量が2sccm、H₂ガスの流量が50sccm、PH₃/H₂ガスの流量が1sccmとなるように、各マスフローコントローラ（不図示）でそれぞれ調整した。真空容器701内の圧力が1 Torrとなるように真空計705を見ながらコンダクタンスバルブ704の開閉を調整した。

【0082】真空容器701内の圧力が安定したところで、RF電源708の電力を200mW/cm²に設定し、平板電極709にRF電力を導入し、RFグロー放電を生起させ、第1の酸化亜鉛層22上へのn型半導体層23の形成を開始した。n型半導体層23の層厚が5nmとなったところで、RFグロー放電を止め、真空容器701内へのガス流入を止め、n型半導体層23の形成を終えた。

【0083】次いで、n型半導体層23の上へのi型半導体層24の形成を次のようにして行った。導電性基板21を基板ヒーター703により280℃に加熱、保持し、SiH₄ガスおよびH₂ガスをガス導入管707を通じて真空容器701内にそれぞれ流入した。このとき、SiH₄ガスの流量が2sccm、H₂ガスの流量が20sccmとなるように、各マスフローコントローラ（不図示）でそれぞれ調整した。真空容器701内の圧力が1 Torrとなるように真空計705を見ながらコンダクタンスバルブ704の開閉を調整した。

【0084】その後、RF電源708の電力を5mW/cm²に設定し、平板電極709にRF電力を導入して、RFグロー放電を生起させ、n型半導体層23上へのi型半導体層24の形成を開始した。i型半導体層24の層厚が400nmとなったところで、RFグロー放電およびガスの導入を止め、i型半導体層24の形成を終えた。

【0085】次いで、i型半導体層24上へのp型半導体層25の形成を次のようにして行った。導電性基板21を基板ヒーター703により250℃に加熱、保持し、SiH₄ガス、H₂ガスおよびB₂H₆/H₂ガスをガス導入管707を通じて真空容器701内にそれぞれ流入した。このとき、SiH₄ガスの流量が2sccm、H₂ガスの流量が20sccm、B₂H₆/H₂ガスの流量が1sccmとなるように、各マスフローコント

ローラー（不図示）でそれぞれ調整した。真空容器701内の圧力が1 Torrとなるように真空計705を見ながらコンダクタンスバルブ704の開口を調整した。

【0086】その後、RF電源708の電力を10mW/cm²に設定し、平板電極09にRF電力を導入して、RFグロー放電を牛起させ、i型半導体層24上へのp型半導体層25の形成を開始した。p型半導体層25の層厚が10nmとなったところで、RFグロー放電およびガスの導入を止め、p型半導体層25の形成を終えた。

【0087】p型半導体層25の形成終了後、真空容器701およびガス導入管707などの内部のアルゴンバーンを3回繰り返し行ってから前記ガス導入用バルブを閉じ、リークバルブ706を開けて、真空容器701内を大気リークし、表面上に第1の酸化亜鉛層22、n型半導体層23、i型半導体層24およびp型半導体層25が順次積層された導電性基板21を真空容器701内から取り出した。

【0088】次に、加熱板503の温度を230℃に設定した点を除いて第1の酸化亜鉛層22を形成したときと同様にして、遷移金属を含む第2の酸化亜鉛層28をp型半導体層25の上に形成した。続いて、第2の酸化亜鉛層27上に、試作例1と同様にして透明電極28と集電電極29を形成して、a-Si:H太陽電池を作製した。

【0089】このようにして作製された太陽電池に対して試作例1と同様の測定を行った。なお、試作例2で作製された各太陽電池の第1および第2の酸化亜鉛層22、27中にそれぞれ含まれる鉄原子の濃度は3原子%であった。試作例1において作製された各太陽電池のうち、酸化亜鉛層12中の鉄原子の濃度がほぼ等しいものと比較した。その結果、試作例2で作製された太陽電池すなわち半導体層の両側に酸化亜鉛層を有する太陽電池の光電変換効率と劣化率は、試作例1で作製された太陽電池すなわち半導体層の導電性基板側にのみ酸化亜鉛層を有する太陽電池の光電変換効率と劣化率の値を1とした場合、それぞれ0.98および0.95であった。

【0090】この結果から、本試作例で作製されたように半導体層の両側に遷移金属を含む酸化亜鉛層を有する太陽電池は、片側にのみ有する太陽電池と比較して初期の光電変換効率では若干劣るが、信頼性において優れていることがわかった。

【試作例3】本試作例においては、酸化亜鉛層12中に含まれる遷移金属をモリブデンとした点を除いて、他の条件、方法は試作例1と同様にしてa-Si:H太陽電池を作製した。このようにして作製された各太陽電池に対して試作例1と同様の測定を行った。

【0091】試作例3で作製された各太陽電池の酸化亜鉛層12中に含まれるモリブデン原子の濃度は5原子%であった。試作例1において作製された各太陽電池のう

ち、酸化亜鉛層12中の鉄原子の濃度がほぼ等しいものと比較した。その結果、試作例3で作製された太陽電池すなわち遷移金属としてモリブデンを含む酸化亜鉛層を有する太陽電池の光電変換効率と劣化率は、試作例1で作製された太陽電池すなわち遷移金属として鉄を含む酸化亜鉛層を有する太陽電池の光電変換効率と劣化率の値を1とした場合、それぞれ、0.6および0.99であった。

【0092】（試作例4）図3に示したように、ガラスからなる透明基板31上に、透明電極32、遷移金属としてクロムを含む第1の酸化亜鉛層33、p型半導体層34、i型半導体層35、n型半導体層36、遷移金属としてクロムを含む第2の酸化亜鉛層38および背面電極39を順次積層してなるa-Si:H太陽電池を作製した。

【0093】透明基板31としては、両面を研磨したコーニング#7059ガラス基板を用い、酸化錫(SnO₂)膜からなる透明電極32および背面電極39の形成には通常の真空加熱蒸着法を用い、遷移金属を含む第1および第2の酸化亜鉛層33、38の形成には通常のRFスパッタ法を用い、各半導体層(p型半導体層34、i型半導体層35およびn型半導体層36)の形成にはRFプラズマCVD法を用いた。

【0094】このようにして作製されたa-Si:H太陽電池に対する比較例として、前記遷移金属を含む第1および第2の酸化亜鉛層33、38を有しないという点を除いて、試作例4と同様にしてa-Si:H太陽電池を作製した。これらの太陽電池の特性を試作例1と同様に測定した。その結果、試作例4で作製された太陽電池は比較例の太陽電池に比べて、光電変換効率の値で1.10倍、劣化率の値で0.85倍となり、非常に優れたものとなった。

【0095】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は次のような効果がある。請求項1の発明は、導電性基板上に酸化亜鉛層を介して半導体層を設けて太陽電池を構成する場合に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で酸化亜鉛層中に含ませることにより、導電性基板と酸化亜鉛層との間の密着性および酸化亜鉛層と半導体層との間の密着性を向上させることができるため、半導体層の形成およびその後の工程において与えられる温度ショックや振動などに起因する微小な剥れを防ぐことができ、光電変換効率を大幅に向上させることができる。とともに、信頼性を向上させることができる。

【0096】請求項2の発明は、半導体層と電極との間にも、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む酸化亜鉛層を設けることにより、請求項1の発明に係る太陽電池に比べて、光電変換効率の若干の劣化を伴うが、信頼性をさらに向上させることができる。請求項3の発明は、第1の電極上に酸化亜鉛層を介

して半導体層を設けてなる太陽電池を構成する場合に、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で酸化亜鉛層中に含ませることにより、第1の電極と半導体層との間の密着性を向上させることができるため、製造工程の途中において第1の電極と半導体層との間に生じる微小な剥れを有効に防ぐことができ、光電変換効率を大幅に向上させることができるとともに、信頼性を向上させることができる。

【0097】請求項4の発明は、半導体層と第2の電極との間にも、遷移金属を1原子ppm以上5原子%以下の一定の濃度で含む酸化亜鉛層を設けることにより、請求項3の発明に係る太陽電池に比べて、光電変換効率の若干の劣化を伴うが、信頼性をさらに向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池の第1の実施例を示す概念的モード図である。

【図2】本発明の太陽電池の第2の実施例を示す概念的モード図である。

【図3】本発明の太陽電池の第3の実施例を示す概念的モード図である。

【図4】本発明の太陽電池の第4の実施例を示す概念的モード図である。

【図5】プレーナ型DCマグネトロンスパッタ装置を示す概念的モード図である。

【図6】 μ WプラズマCVD装置を示す概念的モード図である。

【図7】RFプラズマCVD装置を示す概念的モード図である。

【図8】試作例1において作製された各太陽電池の酸化亜鉛層中の鉄原子の濃度と光電変換効率の関係を示すグラフである。

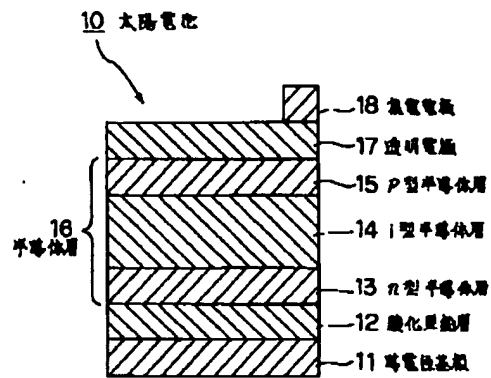
【図9】試作例1において作製された各太陽電池の酸化亜鉛層中の鉄原子の濃度と劣化率の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

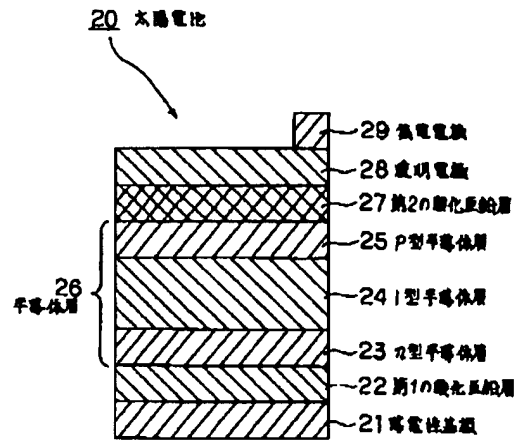
- 10, 20, 30, 40 太陽電池
- 11, 21, 41 導電性基板
- 12 酸化亜鉛層
- 13, 23, 36 n型半導体層
- 14, 24, 35 i型半導体層
- 15, 25, 34 p型半導体層
- 16, 26, 37 半導体層

- 17, 28, 32 透明電極
- 18, 29, 53 集電電極
- 22, 33, 42 第1の酸化亜鉛層
- 27, 38, 51 第2の酸化亜鉛層
- 31, 52 透明基板
- 39 背面電極
- 43 第1のn型半導体層
- 44 第1のi型半導体層
- 45 第1のp型半導体層
- 46 第1の半導体層
- 47 第2のn型半導体層
- 48 第2のi型半導体層
- 49 第2のp型半導体層
- 50 第2の半導体層
- 501, 601, 701 真空容器
- 502 支持部
- 503 加熱板
- 504 熱電対
- 505 温度コントローラー
- 506 ヒーター
- 508, 602, 702 基板
- 509 基板押え
- 510 ターゲット
- 512 ターゲット台
- 513 マグネット
- 514 冷却水導入パイプ
- 516 スパッタ電源
- 520, 521 マスフローコントローラー
- 523, 605, 705 真空計
- 524 メインバルブ
- 603, 703 基板ヒーター
- 604, 704 コンダクタンスバルブ
- 606, 706 リークバルブ
- 607, 707 ガス導入管
- 608 μ W導波部
- 609 誘電体窓
- 610 直流電源
- 611 高周波電源
- 612 バイアス印加電極
- 613 メッシュ
- 708 RF電源
- 709 平板電極

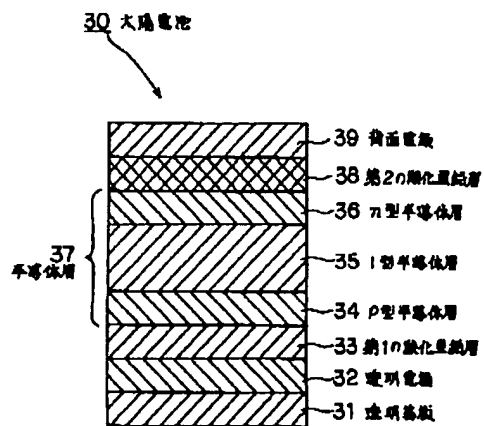
【図1】



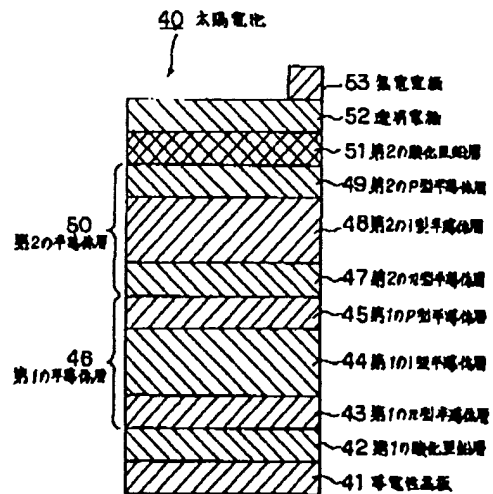
【図2】



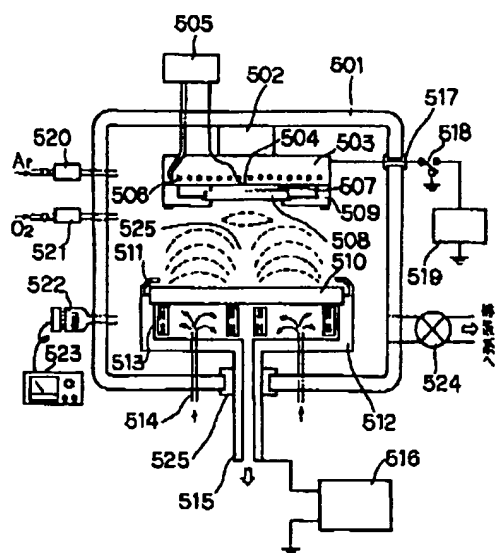
【図3】



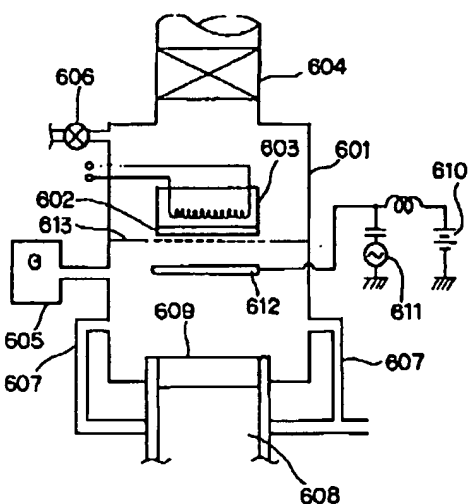
【図4】



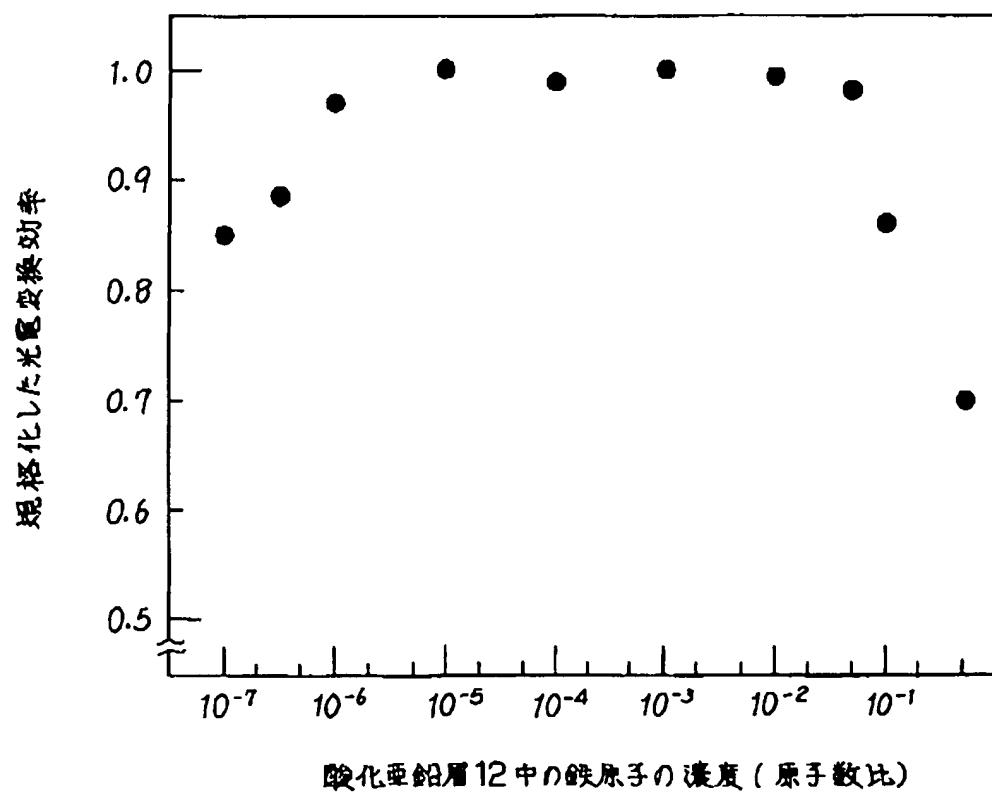
【図5】



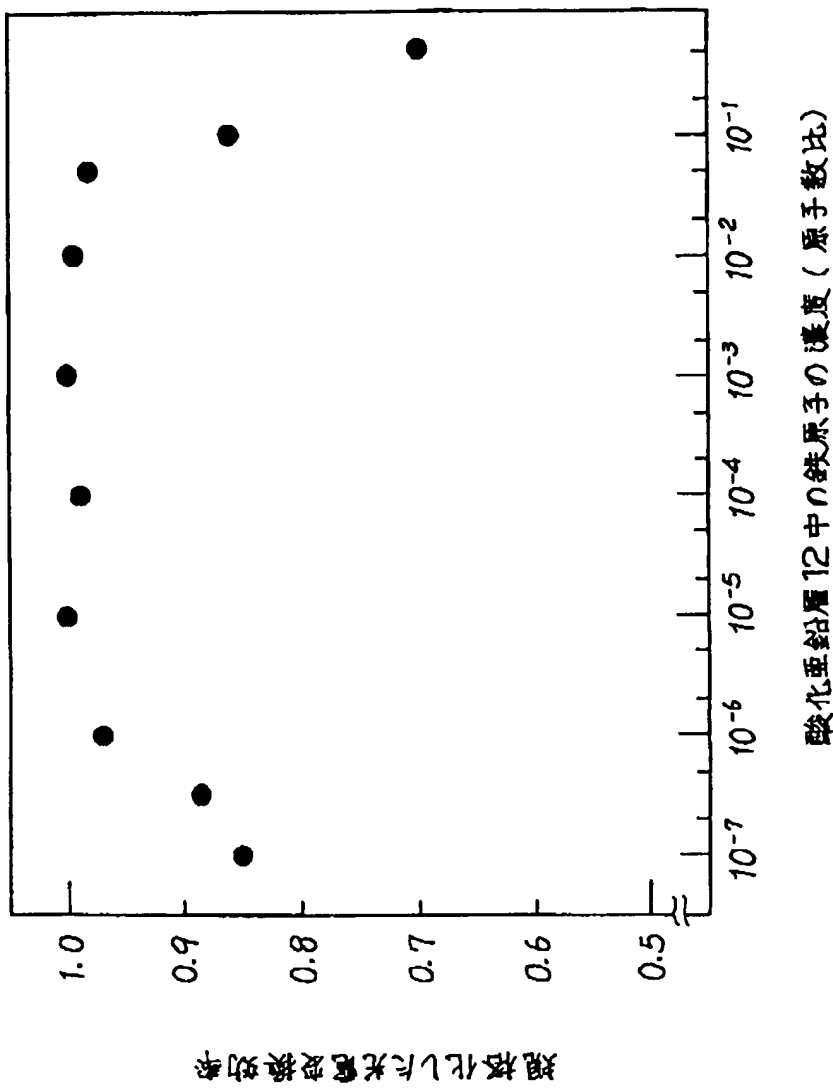
【図6】



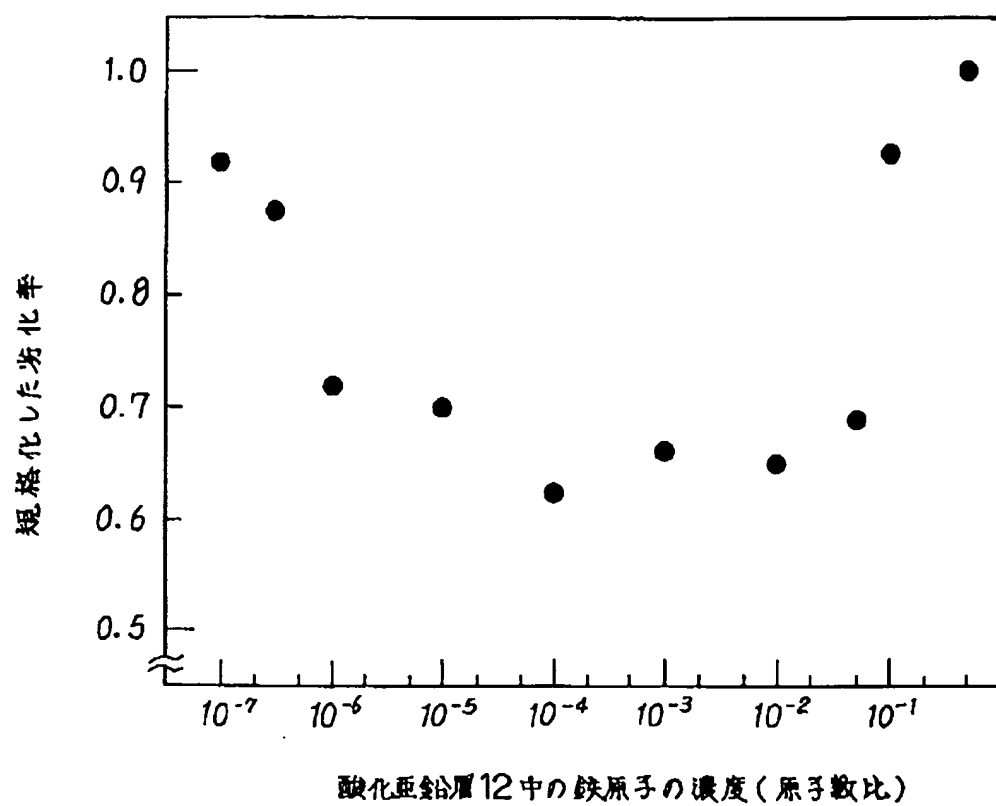
【図8】



〔図7〕



【図9】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.